

Title	Bi ₂ O ₃ およびその固溶体における酸化物イオン伝導(Abstract_要旨)
Author(s)	Shitara, Kazuki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18983
Right	許諾条件により本文は2017/03/23に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	設 楽 一 希
論文題目	Oxide ionic conduction in Bi_2O_3 and its solid solutions (Bi_2O_3 およびその固溶体における酸化物イオン伝導)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、高い酸化物イオン伝導性を示す欠陥ホタル石型 δ 相 Bi_2O_3 およびその希土類元素酸化物固溶体について、系統的な第一原理計算に基づいて、酸化物イオン伝導度への固溶原子の効果を系統的に追究したものであり、4 章から構成されている。</p>			
<p>第 1 章は序論である．δ 相 Bi_2O_3 およびその希土類元素固溶体に関する従来の研究報告をまとめている．この系における酸化物イオン伝導度の問題点として、伝導度のアレニウスプロットの屈曲に伴う低温でのイオン伝導度低下と、希土類元素の濃度増加に従うイオン伝導度低下の 2 点を指摘している．</p>			
<p>第 2 章では、酸化物イオン伝導度のアレニウスプロットの屈曲の要因が、酸素副格子における規則不規則転移であるという作業仮説を立て、その転移温度を予測する新しい手法を開発している．転移温度を予測するためには、規則相と不規則相それぞれの自由エネルギーを温度の関数として精確に求める必要がある．本論文では、系統的な第一原理計算をもとに、統計熱力学に基づいて効率的に転移温度を計算する手法を提案している．規則相の最安定構造を探索する際には、一般に規則構造の単位胞の大きさを決め、その範囲で溶質原子の配置を網羅する必要がある．本論文では、溶質原子の配置をクラスター展開法の相関関数で表現したうえで、その少数の特殊構造群に規則相の最安定構造が含まれるという仮説を立てている．そして系統的な第一原理計算を実施することで、δ 相 Bi_2O_3 において、その検証に成功している．不規則構造のエネルギーについては、クラスター展開法の相関関数が不規則相のものと一致するように作成した擬ランダム構造についてと、ランダムに溶質原子を配列させた 20 種類のサンプル構造について第一原理計算を実施し、比較検討している．両者の結果は一致し、後者を用いることで、広い組成範囲に対して系統的かつ機械的に不規則構造のエネルギーが妥当に計算できることを見出している．このようにして規則相および不規則相のエネルギーを求めた結果として得られた規則不規則転移温度は、実験的に報告されているイオン伝導度の屈曲点と矛盾しないと結論している．</p>			
<p>第 3 章では、δ 相 Bi_2O_3 に固溶した希土類原子が酸化物イオン伝導度を低下させる現象の起源を調べることを目的として、系統的な第一原理分子動力学計算を行っている．まず希土類元素の固溶量の増加に伴い酸化物イオンの拡散係数が低下するという傾向が、計算により再現できたと報告している．次に、分子動力学計算中の酸化物イオンの配列を陽イオン周囲の部分動径分布関数に着目して解析した結果、固溶希土類原子が酸化物イオンを捕捉することを見出している．さらに、固溶希土類原子周囲の部分角度分布関数に着目して解析した結果、溶質元素が Gd, Dy, Y, Er, Lu の場合に、溶質原子周囲での酸化物イオンの配位環境が C 希土型構造に類似して規則化する傾向にあることを発見している．これら希土類元素の 3 価単純酸化物は、常圧下で C 希土構造が最安定と考えられており、δ 相 Bi_2O_3 との固溶体中でも、類似の局所環境を取りやすいこと、そしてそれが Bi_2O_3 のイオン伝導度を低下させる原因であると結論している．一方、これらの溶質原子と比較して酸化物イオン伝導度の低下の度合いが小さい La, Nd が溶質元素の場合、δ 相 Bi_2O_3 との固溶体中で C 希土型構</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	設 樂 一 希
<p>造とは類似度の低い配位環境をとることが示されている．これらの希土類元素は，3 価単純酸化物の最安定構造として C 希土構造と異なる構造をとるものである．本論文では，このような溶質元素を導入することで，酸化物イオン伝導度の低下が抑制されることが指摘されている．</p> <p>つづいて，系統的な第一原理計算をもとに，20 種類の予測子を用いて主成分分析および線形回帰分析を行っている．その結果，分子動力学計算中の Bi-O 間の平均距離が小さいものほど酸化物イオンの拡散係数が大きいという結果が得られている．この関係性は，結晶体積が大きいほど拡散しやすいという従来の説と相容れない．これは，酸化物イオンの拡散係数が単純に結晶体積で決まるのではなく，前段で示した陽イオン周囲の配位環境が重要な因子になることを示唆すると結論している．</p> <p>第 4 章は結論であり，本論文で得られた成果を要約し，結論を導いている．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高い酸化物イオン伝導性を示す欠陥ホタル石型 δ 相 Bi_2O_3 およびその希土類元素酸化物固溶体について、系統的な第一原理計算に基づいて、酸化物イオン伝導度への固溶原子の効果を系統的に追究したものであり、主たる成果は次の通りである。

1. 酸化物イオン伝導度のアレニウスプロットの屈曲の要因が、酸素副格子における規則不規則転移であるという作業仮説を立て、その検証および転移温度の予測を行っている。系統的な第一原理計算をもとに、統計熱力学に基づいて効率的に転移温度を計算する手法を提案し、 δ 相 Bi_2O_3 およびその希土類元素固溶体に適用している。本手法により得られた規則不規則転移温度は実験報告の伝導度の屈曲点と矛盾せず、上記の作業仮説の妥当性を示している。
2. δ 相 Bi_2O_3 に固溶した希土類原子が酸化物イオン伝導度を低下させる現象の起源を系統的な第一原理分子動力学計算により解析している。部分動径分布関数の解析結果から、溶質原子が酸化物イオンを捕捉することを示している。また、陽イオン周囲の部分角度分布関数を解析した結果、溶質元素が Gd, Dy, Y, Er, Lu の場合に、溶質原子周囲での酸化物イオンの配位環境が C 希土型構造に類似して規則化する傾向にあることを発見している。これらの希土類元素の3価単純酸化物は、常圧下で C 希土構造が最安定と考えられており、固溶体中でも、それに類似した局所環境を取りやすいこと、そしてそれが δ 相 Bi_2O_3 のイオン伝導度を低下させる原因であると結論している。
3. 第一原理分子動力学計算の結果をもとに、20 種類の予測子を用いて主成分分析および線形回帰分析を行っている。その結果、酸化物イオンの拡散係数が単純に結晶体積で決まるのではなく、陽イオン周囲の配位環境が重要な因子になることを示唆すると結論している。

以上、本論文は高い酸化物イオン伝導性を示す δ 相 Bi_2O_3 およびおおよそその希土類元素酸化物固溶体に関して、系統的な第一原理計算により固溶原子の効果を系統的に追究したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、平成29年3月22日までの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。